

PAT-NO: JP355007814A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 55007814 A

TITLE: VULCANIZABLE RUBBER COMPOSITION

PUBN-DATE: January 21, 1980

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

MATSUOKA, HIROSHI

TSUNOMURA, SHINICHI

MIWA, TAKASHI

KISHIMOTO, KEIICHI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

TORAY SILICONE CO LTD

N/A

APPL-NO: JP53078623

APPL-DATE: June 30, 1978

INT-CL (IPC): C08L083/04, C08L033/08

US-CL-CURRENT: 525/100

ABSTRACT:

**PURPOSE:** To prepare a rubber composition having excellent kneadability, and giving a vulcanized rubber having high heat resistance, low-temperature resistance, and oil resistance, by compounding a silicone green rubber and an acrylic green rubber with a third component comprising an organosiloxane-acrylic ester copolymer.

**CONSTITUTION:** A composition composed of (A) 100 parts by weight of a rubber mixture containing (a) 10~90 parts of a polysiloxane of the formula (R is monofunctional hydrocarbon, provided that 0.02~10 mol% of R is vinyl; a is 1.90~2.05), having a polymerization degree of  $\geq 2000$ , and (b) 90~10 parts of an acrylic green rubber having a Mooney viscosity of 10~80 (ML<sub>1+4</sub>/SB<sub>100</sub>), 100°C; (B) 5~50 parts of an organosiloxane-acrylic ester copolymer containing 20~80 wt% of acrylic ester component, and (C) 0.1~15 parts of an organic peroxide.

**EFFECT:** Free from separation of each component after kneading, easily curable only by the use of the organic peroxide, and having advantages of both components.

**COPYRIGHT:** (C)1980,JPO&Japio

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭55—7814

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 08 L 83/04  
33/08

識別記号

庁内整理番号  
7167—4 J  
6779—4 J

⑭ 公開 昭和55年(1980)1月21日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 7 頁)

⑮ 加硫可能なゴム組成物

⑯ 特 願 昭53—78623

⑰ 出 願 昭53(1978)6月30日

⑱ 発 明 者 松岡博史  
市原市有秋台西1—6

⑲ 発 明 者 角村真一  
市原市有秋台西1—6

⑳ 発 明 者 三輪喬  
市原市青葉台5—10—9

㉑ 発 明 者 岸本圭一  
市原市青葉台3—5—14

㉒ 出 願 人 トーレ・シリコン株式会社  
東京都中央区日本橋室町2丁目  
8番地

㉓ 代 理 人 東レ株式会社

明 細 書

1. 発明の名称

加硫可能なゴム組成物

2. 特許請求の範囲

1. (A) 平均組成式  $RaSiO_{4-\frac{a}{2}}$  (式中、Rは置換もしくは非置換の一価炭化水素基を表わし、Rのうちの0.02～1.0モル分はビニル基である。aは1.90～2.05の数である。)で示され、重合度が2,000以上のオルガノポリシロキサン10～90重量部
- (B) ムーニー粘度 ( $ML_{1+1, 100^\circ C}$ ) 10～80の範囲のアクリル生ゴム90～10重量部
- (C) オルガノシロキサナーアクリル酸エステル共重合体を、成分(A)および(B)の合計100重量部に対して5～50重量部、および
- (D) 有機過酸化物を成分(A)および(B)の合計100重量部に対して0.1～1.5重量部よりなる加硫可能なゴム組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明はオルガノポリシロキサンとアクリル生ゴムおよびオルガノシロキサナーアクリル酸エステル共重合体とをブレンドしてなる加硫可能なゴム組成物に関するものである。

従来からシリコンゴムは耐熱性、耐寒性、耐候性、電気特性などの諸性質にすぐれているため、特に機械、電気、化学などの工業的分野で広く使用されているが、反面溶剤、油、薬品などに対する膨潤度が大きく、物性低下や変形をきたす欠点を有しているため、改善を要望されている分野とか全く使用できない分野があつた。

また、一方アクリルゴムは耐熱性および耐油性、特に耐潤滑油性にすぐれているが、耐寒性がわるく、また混練作業性がわるいため、ごく限られた分野にしか使用されていない。

これらの二種の特徴あるゴムをブレンドすることにより、それぞれの長所を合せ持ち、それぞれの短所を補い合うゴムを製造することは考

えられることであるが、実際にはオルガノポリシロキサンとアクリル生ゴムとは親和性が乏しいため、混練することが困難であつた。

かかる状況において本発明者は、オルガノシロキサン-アクリル酸エステル共重合体を第三成分として混合することにより、未加硫シリコンゴムと未加硫アクリルゴムとのブレンドがきわめて容易になることを見出し、こうして得られたゴムは混練作業性もよく、有機過酸化剤で容易に加硫することができ、加硫することにより耐熱性、耐寒性および耐油性のすぐれたゴムになることを見出し、本発明に到達したのである。

すなわち、本発明は

- (A) 平均組成式  $\text{RaSiO}_{\frac{4-a}{2}}$  (式中、Rは置換もしくは非置換の一価炭化水素基を表わし、Rのうちの0.02～1.0モル分はビニル基である。aは1.90～2.05の数である。) で示され、重合度が2,000以上のオルガノポリシロキサン10～90重量部

基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ビニル基、フェニル基およびそれらのハロゲン置換炭化水素基であるが、分子中のけい素原子に結合する全有機基の0.02～1.0モル分がビニル基であることが必要とされる。

このビニル基の量が多くても少なくともゴムとしての十分な性質が発現されない。特に望ましくは0.1～5モル分である。このジオルガノポリシロキサンの重合度は未加硫組成物の成形性および加硫後のゴムの機械的特性をよくするために2,000以上である必要があり、特に4,000以上の通常シリコン生ゴムと称される高重合度のものが好適である。

なお、このジオルガノポリシロキサンの分子鎖末端としては水酸基、アルコキシ基、トリメチルシリル基、ジメチルビニルシリル基、メチルフェニルビニルシリル基、メチルジフェニルシリル基などが例示されるが、特に限定するものではない。

(A)成分のジオルガノポリシロキサンと(B)成分

- (B) ムーニー粘度 ( $\text{ML}_{1+4, 100^\circ\text{C}}$ ) 10～80の範囲のアクリル生ゴム90～10重量部

- (C) オルガノシロキサン-アクリル酸エステル共重合体を成分(A)および(B)の合計100重量部に対して5～50重量部

- (D) 有機過酸化剤を成分(A)および(B)の合計100重量部に対して0.1～1.5重量部

よりなる加硫可能なゴム組成物に関するものである。

本発明に使用される(A)成分のオルガノポリシロキサンは、平均組成式  $\text{RaSiO}_{\frac{4-a}{2}}$  (式中、Rは置換または非置換の一価炭化水素基を表わし、Rのうちの0.02～1.0モル分はビニル基である。aは1.90～2.05の数である) で示される主として直鎖状のものであるが、その一部が分岐鎖状、三次元構造を形成していてもよく、また、単独重合体、共重合体またはそれらの混合物であつてもよい。このオルガノポリシロキサンの有する置換または非置換の一価炭化水素

のアクリル生ゴムとの混合比率は本発明の目的から重量比で10:90～90:10の範囲で使用される。

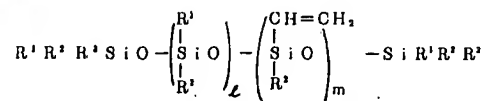
本発明に使用される(B)成分のアクリル生ゴムは、アクリル酸アルキルエステルの1種または2種以上を主成分とし、これにアクリロニトリル、グリシジルアクリレート、2-クロロエチルビニルエーテルまたは他のラジカル重合性不飽和基を持つモノマーの1種または2種以上を副成分とした共重合体である。

市販品にはアクリル酸エチルまたはアクリル酸ブチルを主成分とした共重合体のものが多いが、本発明はこれに限定するものではなく、アクリル酸アルキルエステルのエステル部分を形成しているアルキル基が炭素原子数20個以下のものであれば使用できる。好ましくはアルキル基の炭素原子数が5個以下のものである。本発明に使用し得るアクリル生ゴムのムーニー粘度 ( $\text{ML}_{1+4, 100^\circ\text{C}}$ ) は、10～80までの範囲のものであり、この範囲の粘度のものは他成

分との混合や成形作業が行ないやすい。また、前記したように、本発明の目的から(A)成分10～90重量部に対し、(B)成分90～10重量部の範囲で使用される。

このようなアクリル酸アルキルエステル共重合体の市販品としては、例えば日本オイルシール製ノックスタイト1095、日本ゼオン製ニポールAR-31、東亜ペイント製トリアクロンAR601などがある。

本発明に使用される(C)成分のオルガノシロキサン-アクリル酸エステル共重合体は(A)成分と(B)成分をブレンドするための混練作業性および加工作業性をきわめて容易にするための必須成分である。この(C)成分を製造するためのオルガノシロキサンとしては、好ましく使用されるのは一般式



(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ は同種または異種のメチル基、

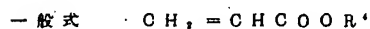
エチル基、プロピル基、ブチル基、フェニル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基などの置換または非置換の一価飽和炭化水素基、 $R^3$ はビニル基、水酸基、アルコキシ基もしくは置換または非置換の一価飽和炭化水素基、 $L$ は10以上の数、 $m$ は0または1以上の数、但し、 $m$ が0の場合は $R^1$ はビニル基である。)で示されるものであつて全有機基中にしめるビニル基の数が0.5～30モル%有する直鎖状のビニル基含有オルガノポリシロキサンである。

なお、本発明において好適に使用される $L+m$ の数は30～1,000の範囲である。

このビニル基含有オルガノポリシロキサンは従来公知の方法で製造することができ、例えばジメチルシクロシロキサン、メチルフェニルシクロシロキサン、ジフェニルシクロシロキサン、メチルビニルシクロシロキサン、フェニルビニルシクロシロキサンなどの環状シオルガノシロキサンの種類と量を適宜選択してアルカリ金属の水酸化物などの従来公知の触媒を用いて開環

重合することにより製造される。また、ビニル基含有シロキサン単位の1個以上とシオルガノシロキサン単位の10個以上が連鎖しているシオルガノポリシロキサンとのブロック共重合体も使用できる。ビニル基含有オルガノポリシロキサンの分子鎖末端は前記の一般式で示したように特に限定するものではない。

本発明の(C)成分に使用されるアクリル酸エステルとしては、



(式中、 $R^4$ はアルキル基、アリール基、シクロアルキル基、アルカリール基または $-(CH_2)_p-O-(CH_2)_p-OR^5$  ( $R^5$ は水素またはアルキル基、 $p$ は2または3))で示されるものが好ましく、特にアクリル酸アルキルエステルが好ましい。特にアルキル基の炭素原子数が4以下のものが好ましく、アルキル基の炭素原子数が5以上のアクリル酸アルキルエステルを使用した場合には、最終製品としての加硫ゴムの耐油性を低下させるため、アルキル基の炭素原

子数が4以下のアクリル酸アルキルエステルを少なくとも50重量%を併用した方がよい。

また $R^4$ の同種または異種のアクリル酸エステルを2種以上混合して使用してもよく、特性を調整するため少量のアクリロニトリルやグリシジルアクリレートのようなラジカル重合性不飽和基を持つモノマーを併用してもよい。

本発明に使用される(C)成分のオルガノシロキサン-アクリル酸エステル共重合体は上記したビニル基含有オルガノポリシロキサンとアクリル酸エステルを、通常のラジカル発生剤である有機過酸化物、無機過酸化物、または2,2'-アゾビスイソブチロニトリルのようなアゾ化合物を用いて乳化重合法、溶液重合法、懸濁重合法などによつて製造される。このようにして得られた共重合体中にしめるポリアクリル酸エステル部分は重量比で20～80重量%の範囲が本発明の目的とする(A)成分と(B)成分の混練作業性をあげるのに効果があり、また、(C)成分の添加量は前記した作業性および加硫後のゴムの

諸特性から成分(A)および(B)の合計100重量部に対して5〜50重量部の範囲で使用される。

本発明に使用される(B)成分の有機過酸化物は未加硫の天然ゴムおよび合成ゴムの加硫に使用されている従来公知のものでもよく、ベンゾイルパーオキサイド、2-4-ジクロロベンゾイルパーオキサイド、ジターシャリブチルパーオキサイド、ターシャリブチルパーベンゾエート、ジクミルパーオキサイド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(ターシャリブチルパーオキシ)ヘキセン、2,5-ビス(ターシャリブチルパーオキシ)2,5-ジメチルヘキサン、ジアルキルパーオキサイド、ケタールパーオキサイド、1,1-ジ(ターシャリブチルパーオキシ)3,3,5-トリメチルシクロヘキサンなどが例示される。

使用される有機過酸化物の添加量は(A)成分と(B)成分の合計100重量部に対して0.1〜1.5重量部の範囲で使用される。

本発明の組成物は(A)〜(D)の4成分以外に天然

ゴムおよび合成ゴム(シリコンゴムを含む)に通常使用される従来公知の配合物、すなわち、補強充填剤および増量剤として例えばフェームシリカ、湿式シリカ、石英微粉末、けい酸土、カーボンブラック、亜鉛華、塩基性炭酸マグネシウム、活性炭酸カルシウム、けい酸マグネシウム、けい酸アルミニウム、二酸化チタン、タルク、雲母粉末、硫酸アルミニウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、アスベスト、ガラス繊維、有機補強剤、有機充填剤、加硫助剤としては例えば金属酸化物、アミン類、脂肪酸とその誘導体；可塑剤として例えばポリジメチルシロキサンオイル、ジフエニルシランジオール、トリメチルシラノール、フタル酸誘導体、アジピン酸誘導体；軟化剤として例えば潤滑油、プロセスオイル、コールタール、ヒマシ油、密ロウ、リシノール酸、ステアリン酸カルシウム；老化防止剤としては、フェニレンジアミン類、フォスフェイト類、キノリン類、クレゾール類、フェノール類、ジチオカルバメート金属塩類；耐

熱剤としては例えば酸化鉄、酸化セリウム、水酸化セリウム、ナフテン酸鉄、ナフテン酸セリウム、そのほか着色剤、紫外線吸収剤、難燃剤、耐油性向上剤、発泡剤、スコーチ防止剤、粘着付与剤、溶剤等を任意に配合できる。

補強充填剤はその表面を有機化合物またはオルガノシラン、オルガノシロキサン、オルガノシラザンなどの有機けい素化合物であらかじめ処理したものを使用してもよい。これらの添加剤は(A)成分および(B)成分またはそのいずれか一方に予め混合していてもよく、(A)〜(D)の4成分を混練する際に混合してもよい。

本発明のゴム組成物を製造するには、(B)成分をパンバリミキサー、ニーダミキサーあるいは二本ロールにより、よく混練して軟化させておいてから(A)成分と(C)成分を同時に、あるいは(A)成分を添加混練しつつ(C)成分を添加混練するか、あるいは逆に(C)成分を添加混練しつつ(A)成分を添加混練し、最後に(D)成分を添加混練する方法、(B)成分を前記同様軟化させておいて

から、(A)成分、(C)成分、(D)成分を同時に添加混練する方法、(A)成分、(B)成分、(C)成分を上記ミキサーまたはロールにより同時に混練し、均一化しておいてから(D)成分を添加混練する方法、(A)成分〜(D)成分全部を上記ミキサーまたはロールにより同時に混練する方法、さらには、(B)成分にあらかじめ充填剤、可塑剤、軟化剤、老化防止剤、加硫剤、加硫促進剤などの添加剤の全部または1部を配合しておいてから、他の3成分を添加混練する方法、(B)成分にあらかじめ充填剤、可塑剤、軟化剤、老化防止剤、加硫剤、加硫促進剤などの添加剤の全部または1部を配合したものと、(A)成分にフェームシリカまたは湿式シリカのような補強性充填剤さらには耐熱性向上剤などの添加剤をあらかじめ配合したものと、(C)成分を上記ミキサーまたはロールにより混練し、ついで(D)成分を添加混練する方法など、適宜使用することができる。

添加方法、添加順序、混練方法、混練条件、混練機器は特に限定されるものではない。た

し(4)成分存在時は(4)成分のあまり分解しないような温度以下で混練することは必要である。

この配合ゴム組成物を加硫するには、通常80～200℃で数分間～3時間、20～200 Kg/cm<sup>2</sup>の加圧下で一次加硫し、さらに必要に応じて80～180℃で1～48時間二次加硫してゴム製品とする。

本発明による組成物は前記したロールまたはミキサーで均一に混練することができ、混練後、時間が経過しても、単にシリコンゴムとアクリルゴムを混練した場合に起るような各成分の分離が起らない。さらに、有機過酸化物のみで容易に加硫することができ、アクリルゴムの欠点である長い加硫時間は必要としない。本組成物を加硫したゴム弾性体は、すぐれた耐熱性、耐寒性、耐油性を合せ持つているため、機械類特にエンジン関連のシール、Oリング、ガスケット、ホースなどに使用される。

以下に実施例をあげて本発明を説明する。実施例中の配合の値はすべて重量部である。

する末端水酸基ジメチルポリシロキサンよりなる重合度5000のシリコン生ゴム40部とムーニー粘度(MLV<sub>1+4</sub> 100℃)30のアクリル生ゴム(東亜ペイント社製商品名トアクロンAR601)60部とを2本ロールにより混練して軟化させ、これにニブシルLP(日本シリカ工業社製湿式シリカ)30部とセライトスーパーフロス(米国ジョンソンマンビル社製けいそう土)40部を添加してよく混練し、ついで酸化亜鉛5部、アンテージRD(川口化学社製キノリン系老化防止剤)1部、ステアリン酸1部を添加し、均一になるまで混練後、ジクミルパーオキサイド(純度40%)5.5部を均一に混合し、160℃圧力200 Kg/cm<sup>2</sup>の条件下に20分間プレス(一次加硫)して厚さ2mmのシートを得た。(実験No1および実験No2)

さらに、これを150℃で4時間熱風循環式オーブンで加熱処理(二次加硫)したものについて諸特性をJIS K-6301により測定した。比較例としてオルガノシロキサン-アクリル酸エチル共重合体(I)を除いたもの、アクリルゴム単独およびシリコンゴム単独の場合についても同様の条件で製造、測定した結果を第1表に示した。

#### 実施例1

かくはん機、温度計、滴下ロート、還流冷却器をつけた四ツ口フラスコにトルエン2ℓと、ベンゾイルパーオキサイド2gを入れ、75～80℃で加熱かくはんしながら、滴下ロートよりビニル基を平均5モル含有する重合度250のメチルビニルポリシロキサン400gとアクリル酸エチル400gの混合液を2時間かけて滴下し、さらに続けて2時間加熱かくはんをした。反応液を冷却してからメタノールを加えて共重合体を析出させ、真空乾燥器に入れて乾燥した。576gの生ゴム状のオルガノシロキサン-アクリル酸エチル共重合体(I)が得られ、これの熱重量分析により、約60重量%がポリアクリル酸エチル部分であり、残りの約40重量%がポリシロキサン部分であることが確認された。

こうして得られたオルガノシロキサン-アクリル酸エチル共重合体(I)の10部と35部をとり、それぞれにビニル基を0.142モル含有

した。ただし、比較例のうち、アクリルゴム単独については(比較例2)加硫剤としてジクミルパーオキサイドのかわりにアンモニウムベンゾエートを使用した。また、オルガノシロキサン-アクリル酸エチル共重合体を除いたもの(比較例1)については、シリコン生ゴムとアクリル生ゴムとがきわめてまざりにくいため、オルガノシロキサン-アクリル酸エチル共重合体を添加したものにくらべて均一にまざるまでに著しく長いロール作業時間を要した。

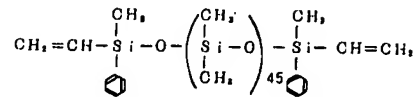
第1表より本発明組成物がロール作業性が良く、かつ諸物性のバランスの良いゴムであることがわかる。

第 1 表

| 実 験 Ⅲ                                   | 1   | 2   | 比較例1 | 比較例2 | 比較例3 |
|---|-----|-----|------|------|------|
| トアアクロン AR601                            | 60  | 60  | 60   | 100  | -    |
| 末端水酸基ジメチルポリシロキサン生ゴム<br>(ビニル基含有量 0.142%) | 40  | 40  | 40   | -    | 100  |
| オルガノシロキサン-アクリル酸共重合体(Ⅰ)                  | 10  | 35  | -    | -    | -    |
| ニブシル LP                                 | 30  | 30  | 30   | 30   | 30   |
| セライトスーパーフロス                             | 40  | 40  | 40   | 40   | 40   |
| 酸化亜鉛                                    | 5   | 5   | 5    | 5    | 5    |
| アンタージ R D                               | 1   | 1   | 1    | 1    | 1    |
| ステアリン酸                                  | 1   | 1   | 1    | 1    | 1    |
| ジクミルパーオキサイド(純度 40%)                     | 5.5 | 5.5 | 5.5  | -    | 5.5  |
| アンモニウムベンゾエート                            | -   | -   | -    | 2.0  | -    |
| ロール作業性                                  | 易   | 易   | 難    | 易    | 易    |
| 硬 度                                     | 69  | 68  | 65   | 72   | 63   |
| 引張り強さ (kg/cm <sup>2</sup> )             | 66  | 70  | 59   | 83   | 58   |
| 伸 び (%)                                 | 220 | 240 | 195  | 345  | 190  |
| 圧縮永久歪 (%)<br>(150℃/22時間)                | 54  | 48  | 65   | 71   | 28   |
| 耐油性 JIS M3 オイル (150℃/70時間)              |     |     |      |      |      |
| 硬 度 変 化                                 | -12 | -11 | -16  | -5   | -25  |
| 体 積 変 化                                 | +20 | +21 | +27  | +13  | +36  |
| 耐 熱 性                                   |     |     |      |      |      |
| 脆化温度 (℃)                                | -36 | -37 | -31  | -15  | -70  |

## 実施例 2

水 2.5 g に下記式で表わされる両末端にビニル基を有するジメチルポリシロキサン



600 g とアクリル酸ブチル 480 g とドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ 10 g と過硫酸カリウム 3 g とを加えて乳化機で乳化した。

この乳化液を 80℃ で 3 時間加熱かくはんすることにより乳化重合を行なつた。冷却してから反応液を 5% 硫酸アルミニウム水溶液中に注いで共重合体を析出させ、析出物を水洗し、さらにヘキサンで洗浄し、真空乾燥器に入れて乾燥した。

こうして 720 g の生ゴム状のオルガノシロキサン-アクリル酸ブチル共重合体(Ⅱ)が得られ、これの Thermal Gravity Analysis より約 55 重量% がポリアクリル酸ブチル部分で、残りの

約 45 重量% がポリシロキサン部分であることが確認された。

こうして得られたオルガノシロキサン-アクリル酸ブチル共重合体(Ⅱ) 40 部と、ビニル基を 4 モル% 含有する末端水酸基ジメチルポリシロキサンよりなる重合度 5000 のシリコーン生ゴム 30 部と、ムーニー粘度 (ML1+4, 100℃) 45 のアクリル生ゴム (日本ゼオン社製商品名ニポール AR31) 70 部とジクミルパーオキサイド 4 部、シリカ系充填剤としてニブシル LP 30 部とセライトスーパーフロス 40 部とをロールで混練した。

この配合物は 1 箇月後に再びロールで薄膜状にしても均一なシート状になり、混合状態は良好であつた。

一方、オルガノシロキサン-アクリル酸ブチル共重合体(Ⅱ)を使用せずに、同一のシリコーン生ゴム 30 部と、同一のアクリル生ゴム 70 部と、ジクミルパーオキサイド 4 部とシリカ系充填剤の混合割合を上記の実施例と合わせるため

ニブシル LP 20 部とセライトスーパーフロス 30 部とをロールで混練し、7 日後再びロールで薄膜状にしてみると分散が悪く、均一にならなかつた。これはシリコーン生ゴムとアクリル生ゴムの分離によるものである。

## 実施例 3

実施例 2 で使用したオルガノシロキサン-アクリル酸ブチル共重合体(Ⅱ) 35 部とビニル基を 1 モル% 含有する末端水酸基ジメチルポリシロキサンよりなる重合度 6000 のシリコーン生ゴム、トアアクロン AR601 およびその他の添加剤を第 2 表に示すとおりの量を加えて 2 本ロールで軟化させながら均一に混合し、実施例 1 と同様の条件でシートを作製した。

実験Ⅲ 4, 5, 6 に示すように、いずれの場合にもロール作業性は容易かつ諸特性のバランスの良好なゴムが得られた。結果を第 2 表に示した。

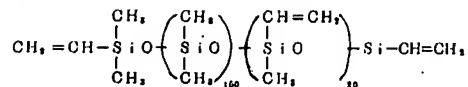
また、これらの組成物のうちオルガノシロキサン-アクリル酸ブチル共重合体(Ⅱ)を含有しな

い場合はロール作業性が悪く、シートを作製することができなかった。

第 2 表

| 実 験 No                           | 4   | 5   | 6   |
|----------------------------------|-----|-----|-----|
| トアアクロンAR601                      | 70  | 50  | 30  |
| 末端水酸基ジメチルポリシロキサン生ゴム(ビニル基を1モル含有)  | 30  | 50  | 70  |
| オルガノシロキサン-アクリル酸エチル共重合体(Ⅲ)        | 35  | 35  | 35  |
| ニブシルLP                           | 45  | 45  | 45  |
| 酸化亜鉛                             | 10  | 10  | 10  |
| 酸化マグネシウム                         | 5   | 5   | 5   |
| ステアリン酸                           | 1   | 1   | 1   |
| アンテージRD                          | 2   | 2   | 2   |
| 2,5-ビス(ターナリブチル)オキシン 2,5-ジメチルヘキサン | 2   | 2   | 2   |
| ロール作業性                           | 易   | 易   | 易   |
| 硬 度 (度)                          | 70  | 70  | 71  |
| 引張り強さ (Kg/cm <sup>2</sup> )      | 77  | 75  | 74  |
| 伸 び (%)                          | 210 | 200 | 180 |
| 圧縮永久歪 (%) 150℃/22時間              | 49  | 41  | 30  |
| 耐油性JIS No 3オイル (150℃/70時間)       |     |     |     |
| 硬 度 変 化 (度)                      | -13 | -15 | -17 |
| 体 積 変 化 (%)                      | +15 | +21 | +25 |

## 実施例 4



で示されるジメチルポリシロキサンとメチルビニルポリシロキサンとのブロック共重合体 500g とアクリル酸エチル 500g とを、それ以外の条件、作業方法は実施例 1 と全く同じにして反応させ、705g の生ゴム状のオルガノシロキサン-アクリル酸エチル共重合体(Ⅲ)を得た。

この Thermal Gravity Analysis より約 55 重量% がポリアクリル酸エチル部分であり、残りの約 45 重量% がポリシロキサン部分であることが確認された。

こうして得られたオルガノシロキサン-アクリル酸エチル共重合体(Ⅲ)の 20 部と 40 部をとり、それぞれにビニル基を 4 モル含有する末端水酸基ジメチルポリシロキサンよりなる重合度 5,000 のシリコーン生ゴム 30 部と、ムーニー粘度 (ML 1+4 100℃) 40 のアクリル生

ゴム (東亜ペイント社商品名トアアクロンAR740) を 70 部、その他の添加剤を第 3 表のとおり加えて均一に混合し、実施例 1 と同条件でゴムシートを作製した。(実験 No 7 および 8) 比較例として本発明の組成物からオルガノシロキサン-アクリル酸エチル共重合体(Ⅲ)を除いた組成物について上記と同じ条件でゴムシートを作製した。比較例 4 は本発明に比し混練作業が困難であり、均一にするまで長時間を要した。

第 3 表

| 実 験 No                              | 7   | 8   | 比較例 4 |
|-------------------------------------|-----|-----|-------|
| トアアクロンAR740                         | 70  | 70  | 70    |
| 末端水酸基ジメチルポリシロキサン生ゴム(ビニル基含有量 4 モル含有) | 30  | 30  | 30    |
| オルガノシロキサン-アクリル酸エチル共重合体(Ⅲ)           | 20  | 40  | —     |
| ニブシルLP                              | 30  | 30  | 30    |
| セライトスーパーフロス                         | 40  | 40  | 40    |
| アンテージRD                             | 2   | 2   | 2     |
| ステアリン酸                              | 1   | 1   | 1     |
| ジクミルパーオキサイド(純度 40%)                 | 5.5 | 5.5 | 5.5   |
| ロール作業性                              | 易   | 易   | 難     |
| 硬 度 (度)                             | 64  | 63  | 60    |
| 引張り強さ (Kg/cm <sup>2</sup> )         | 76  | 78  | 70    |
| 伸 び (%)                             | 210 | 220 | 190   |
| 圧縮永久歪 (%) 150℃/22時間                 | 53  | 49  | 58    |

代 理 人 東 レ 株 式 会 社



DERWENT-ACC-NO: 1994-222116

DERWENT-WEEK: 200169

COPYRIGHT 2007 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: New rubber compsn. for improved sliding and resistance to abrasion and weather - comprises synthetic rubber and/or natural rubber, and acryl-modified poly:organo:siloxane! or graft copolymer deriv. of poly:organo:siloxane! and methacrylate!

PRIORITY-DATA: 1992JP-0280827 (September 25, 1992)

## PATENT-FAMILY:

| PUB-NO        | PUB-DATE         | LANGUAGE | PAGES | MAIN-IPC    |
|---------------|------------------|----------|-------|-------------|
| JP 06157830 A | June 7, 1994     | N/A      | 008   | C08L 021/00 |
| JP 3221944 B2 | October 22, 2001 | N/A      | 008   | C08L 021/00 |

INT-CL (IPC): C08L007/00, C08L021/00, C08L051/08

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 06157830A

## BASIC-ABSTRACT:

The compsn (I) comprising (A) and (B) is new. (A) is synthetic rubber (IIa) and/or natural rubber (IIb), 100 pts wt and (B) is acryl-modified polyorganosiloxane(s) (III), graft copolymer (IIIa) derived from a mixt. of 5-95 pts wt of polyorganosiloxane (IIIb) and 95-5 pts wt of methacrylate(s) (IIIc) or a mixt (IIId) of 70% or more (IIIc) and comonomer of  $\text{CH}_2=\text{CR}_7\text{-COOR}_8$  (IIIc) 30% or less. R1, R2 and R3 are 1-20C hydrocarbon residue opt. substd. with chlorine, Y is radically reactive gp(s) or organic gp(s) having -SH gp(s), Z1 and Z2 are H, lower alkyl or -SR4R5R6 (R4, R5 and R6 are 1-20C alkyl opt. substd. with halogen, radically reactive gp(s) or organic gp having -SH gp(s)), R7 is H or methyl, R8 is (alkoxy)alkyl, cycloalkyl or aryl, m is less than 10,000, and n is 1 or more.

(II) 100 pts.wt, (III) 0.5-50 (0.5-40) pts wt and antioxidant, plasticiser, filler, etc. are kneaded previously, vulcanising agent, vulcanising promoter and/or vulcanising aid are added, and the obtd. mixt is kneaded to obtain (I).

ADVANTAGE - (I) has superior sliding and resistance to abrasion, weather, ozone and heat.

----- KWIC -----

## Title - TLX (1):

New rubber compsn. for improved sliding and resistance to abrasion and weather - comprises synthetic rubber and/or natural rubber, and acryl-modified poly:organo:siloxane! or graft copolymer deriv. of poly:organo:siloxane! and methacrylate!

## Standard Title Terms - TTX (1):

NEW RUBBER COMPOSITION IMPROVE SLIDE RESISTANCE ABRASION WEATHER COMPRISE SYNTHETIC RUBBER NATURAL RUBBER ACRYL MODIFIED POLY ORGANO POLYSILOXANE GRAFT COPOLYMER DERIVATIVE POLY ORGANO POLYSILOXANE POLYMETHACRYLATE